

PCT/JP00/02826
20.06.00

EU 日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 03 JUL 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 5月24日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第142555号

出願人
Applicant(s):

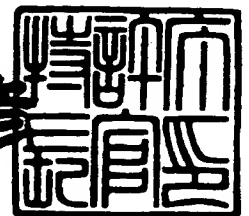
日本ゼオン株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3040955

【書類名】 特許願

【整理番号】 PZ990039

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン
株式会社 総合開発センター内

【氏名】 篠原 尚樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン
株式会社 総合開発センター内

【氏名】 川田 敬一

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 小角度 X 線散乱法で測定される長周期が 2 7 5 オングストローム以下である直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層と、脂環式重合体からなる層と、熱可塑性樹脂からなる層とが、少なくとも積層されてなるフィルム。

【請求項 2】 直鎖状低密度ポリオレフィンが、小角度 X 線散乱法で測定される長周期が 2 7 5 オングストローム以下であり、且つラメラ厚みが 1 4 5 オングストローム以下である請求項 1 記載のフィルム。

【請求項 3】 メタロセン触媒によって重合された直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層と、脂環式重合体からなる層と、熱可塑性樹脂からなる層とが、少なくとも積層されてなるフィルム。

【請求項 4】 小角度 X 線散乱法で測定される長周期が 2 7 5 オングストローム以下である直鎖状低密度ポリオレフィンと脂環式重合体とを含有する組成物からなる層と、脂環式重合体からなる層と、熱可塑性樹脂からなる層とが、少なくとも積層されてなるフィルム。

【請求項 5】 小角度 X 線散乱法で測定される長周期が 2 7 5 オングストローム以下である直鎖状低密度ポリオレフィンと脂環式重合体とを含有する組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、積層フィルムに関し、さらに詳しくは、くもりがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂きあるいはカット性に優れ、他の物との密着性が良好で、機械的強度に優れる積層フィルムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、食品包装用、農業用、薬品用などのフィルムとして、塩化ビニル樹脂製などのフィルムが多く使われてきた。しかし、最近では、ダイオキシンや環境ホ

ルモンなどの、生命環境や人体へ悪影響を与える物質を発生するおそれのある材料製フィルムから、ポリエチレンなどの、環境安全性の高い樹脂フィルムへの転換を進めるために多くの研究開発が行われるようになってきた。

そのような研究成果の中で、ノルボルネン系付加重合体などの脂環式重合体からなる単層フィルム、ポリエチレンからなる層とノルボルネン系付加重合体からなる層とを積層してなる積層フィルムなどが、提案されている。

ノルボルネン系付加重合体からなる単層フィルムは、透明性が高く、低透湿性であるが、耐油性や耐脂性が不十分であるため、食品に直接ふれるような使用態様においては、フィルムにひび割れやくもりが生じやすくなる。

【0003】

一方、異なる種類の樹脂を積層してなる積層フィルムでは、各層間での剥離が生じたり、透明性が低下するなどの傾向があった。例えば、ノルボルネン系付加重合体からなる層と、ポリオレフィンやポリアミドからなる層とを積層してなる積層フィルムでは、ノルボルネン系付加重合体からなる層とポリオレフィンやポリアミドからなる層との伸び率が異なること、及びノルボルネン系付加重合体とポリオレフィンやポリアミドとの相溶性が低いことのために、該フィルムを引き延ばしたときに、その引き延ばした部分に白いしわが生じたり、ノルボルネン系付加重合体層とポリオレフィン層とが剥離して、一方の層は破断しないが、他方の層は破断してしまうという不具合を生じていた。

【0004】

また、ポリオレフィンとノルボルネン系付加重合体とからなる組成物を少なくとも1層有するフィルムも提案されているが、ポリオレフィンとノルボルネン系付加重合体とは相溶性が低いので、所望の強度を保ったまま、高い透明性を保った、くもりのない積層フィルムを得ることは困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、くもりがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂きあるいはカット性に優れ、低透湿性で、他の物との接着性が良好で、機械的強度に優れる積層フィルムを提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究をした結果、小角度X線散乱法で測定される長周期が275オングストローム以下である直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層と、脂環式重合体からなる層と、熱可塑性樹脂からなる層とを積層することによって、くもりがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂きあるいはカット性に優れ、他の物との密着性が良好で、層間剥離がなく、機械的強度に優れたフィルムが得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、小角度X線散乱法で測定される長周期が175オングストローム以下である直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層と、脂環式重合体からなる層と、熱可塑性樹脂からなる層とが、少なくとも積層されてなるフィルム、及びメタロセン触媒によって重合された直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層と、脂環式重合体からなる層と、熱可塑性樹脂からなる層とが、少なくとも積層されてなるフィルムが提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のフィルムは、直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層と、脂環式重合体からなる層と、熱可塑性樹脂からなる層とが、少なくとも積層されている。

【0008】

本発明に使用される直鎖状低密度ポリオレフィンは、小角度X線散乱法で測定される長周期が275オングストローム以下、好ましくは260オングストローム以下、より好ましくは245オングストローム以下のものである。長周期が275オングストローム以下のものを使用することによって得られる積層フィルムは、層間剥離し難く、機械的強度の高いものが得られる。

【0009】

本発明で使用される好適な直鎖状低密度ポリオレフィンは、そのラメラ厚みが、通常145オングストローム以下、好ましくは140オングストローム以下のものである。ラメラ厚みが薄くなることによって、得られるフィルムの強度が強

くなる。

【0010】

本発明で使用される直鎖状低密度ポリオレフィン、その広角度X線で測定される結晶化度が、通常、20～85%、好ましくは35～70%、より好ましくは45～65%のものである。

また、密度（ASTMD1505準拠して測定された値）は、通常、0.8～1 g/cm³、好ましくは0.85～0.97 g/cm³である。ASTMD1238に準拠して測定された190℃におけるメルトフローレートは、通常0.01～10 g/10分、好ましくは0.5～7 g/10分である。また融点は、通常80～150℃、好ましくは90～130℃である。

【0011】

本発明で使用される直鎖状低密度ポリオレフィンは、その製造方法によって、特に限定されないが、メタロセン触媒によって重合されたものが好適である。メタロセン触媒としては、従来公知のものを使用することができ、例えば、ジルコニウム、チタニウム、ハフニウム、ヴァナジウム、ニオブ、タンタル、クロム等の遷移金属のシクロペンタジエニル誘導体や、該シクロペンタジエニル誘導体と、アルミノキサンのごとき有機アルミニウム化合物とを組み合わせたものが挙げられる。

さらに、重合は、溶媒を使用しない、気相法によって行うのが好ましい。気相法で重合することにより、不要な副生成物を含まない直鎖状低密度ポリオレフィンが得られる。メタロセン触媒によって重合されたものを用いることによって、フィルムの機械的強度などが向上する。

【0012】

該直鎖状低密度ポリオレフィンのモノマー組成は、特に制限されず、例えば、エチレン；プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-ペンテン-1その他の α -オレフィンを単独で、あるいは2以上を組み合わせることができる。また、酢酸ビニルなどの他の共重合可能なモノマーを共重合成分として含んでいてもよい。本発明においては、エチレンと α -オレフィンとの共重合体が、フィルムのくもりを少なくし、層間剥離し難くする

ために好ましい。

【0013】

本発明に使用される脂環式重合体は、主鎖及び／または側鎖に脂環式構造を有する重合体である。機械的強度や耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含有する重合体が好適である。脂環式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造などが挙げられるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造が好ましい。また、脂環式構造としては、単環、多環、縮合多環、橋架け環、これらの組み合わせ多環などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性、及び成形性の諸特性が高度にバランスされ好適である。

【0014】

脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上であり、その上限は100重量%である。脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り好ましくない。脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰返し単位以外の残部は、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。すなわち、脂環式構造を有するモノマーの単独重合体または共重合体のみならず、それと共重合可能な非脂環式モノマーとの共重合体を使用することができる。また、脂環式重合体は、不飽和結合に水素添加して飽和結合にするなどの処理を行ったものであってもよい。

【0015】

脂環式重合体の具体例としては、例えば、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体、環状共役ジエン系重合体、ビニル系環状炭化水素重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物、環状共役ジエン系重合体及びその水素添加物などが好ましく、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物がより好ましい。

【0016】

ノルボルネン系重合体としては、格別な制限はなく、例えば、特開平 3-14882 号公報や特開平 3-122137 号公報などに開示される方法によって、ノルボルネン系モノマーを重合したものが挙げられる。具体的には、ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加型重合体、ノルボルネン系モノマーとビニル化合物との付加型共重合体等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性や誘電率を高度にバランスさせる上で、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加型重合体、ノルボルネン系モノマーと共重合可能なビニル化合物の付加型共重合体が好ましく、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が特に好ましい。

【0017】

ノルボルネン系モノマーは、上記各公報や特開平 2-227424 号公報、特開平 2-276842 号公報などに開示されている公知のモノマーであって、例えば、ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5, 5-ジメチル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、

【0018】

5-プロペニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-メトキシ-カルビニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、

【0019】

ビスクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、
5-ヒドロキシメチルビスクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5, 6-ジ
(ヒドロキシメチル) -ビスクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-ヒド
ロキシ-*i*-プロピルビスクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5, 6-ジ
カルボキシ-ビスクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、ビスクロ [2. 2.
1] -ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-
ビスクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビスクロ [2. 2.
1] -ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビスクロ [2. 2.
1] -ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビスクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-
エン、

【0020】

トリシクロ [4. 3. 0. 1², 5] デカ-3, 7-ジエン (慣用名: ジシ
クロペンタジエン)、トリシクロ [4. 3. 0. 1², 5] デカ-3-エン、
トリシクロ [4. 4. 0. 1², 5] ウンデカ-3, 7-ジエン、トリシクロ [4. 4. 0.
1², 5] ウンデカ-3, 8-ジエン、トリシクロ [4. 4. 0.
1², 5] ウンデカ-3-エン、テトラシクロ [7. 4. 0. 1¹⁰, 1³.
0², 7] -トリデカ-2, 4, 6-11-テトラエン (別名: 1, 4-メタノ
-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ [8. 4. 0.
1¹¹, 1⁴. 0³, 8] -テトラデカ-3, 5, 7, 12-11-テトラエ
ン (別名: 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロア
ントラセン)、

【0021】

テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] -ドデカ-3-エン (慣
用名: テトラシクロドデセン)、8-メチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1²
, 5. 1⁷, 1⁰] -ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ [4. 4.
0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] -ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシク
ロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] -ドデカ-3-エン、8-エチリデン
-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] -ドデカ-3-エン、8

ービニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰]ードデカー3ーエン、8ープロペニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰]ードデカー3ーエン、8ーメトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰]ードデカー3ーエン、8ーメチルー8ーメトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰]ードデカー3ーエン、8ーヒドロキシメチルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰]ードデカー3ーエン、8ーカルボキシーテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰]ードデカー3ーエン、

【0022】

8ーシクロペンチルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰]ードデカー3ーエン、8ーシクロヘキシルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰]ードデカー3ーエン、8ーシクロヘキセニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰]ードデカー3ーエン、8ーフェニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰]ードデカー3ーエン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1³, 6. 0², 7. 0⁹, 1³]ペンタデカー3, 10ージエン、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1³, 6. 1¹⁰, 1³. 0², 7]ーペンタデカー4, 11ージエンなどが挙げられる。

【0023】

これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ノルボルネン系重合体は、ノルボルネン系モノマーと、それと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であってもよい。ノルボルネン系重合体中のノルボルネン系モノマー結合量の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上であるものが、誘電率、耐熱性、及び伸びの特性が高度にバランスされ好適である。

【0024】

ノルボルネン系モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1ーブテン、1ーペンテン、1ーヘキセン、3ーメチルー1ーブテン、3ーメチルー1ーペンテン、3ーエチルー1ーペンテン、4ーメ

チル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは α -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどの非共役ジエン；等が挙げられる。これらのビニル系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0025】

ノルボルネン系モノマーまたはノルボルネン系モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの重合方法及び水素添加方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

【0026】

単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭64-66216号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系モノマーの付加（共）重合体を挙げるすることができる。

【0027】

環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系モノマーを1,2-または1,4-付加重合した（共）重合体、及びその水素添加物などを挙げるすることができる。

【0028】

ビニル系環状炭化水素系重合体としては、例えば、特開昭51-59989号公報に開示されているビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンなどのビニル系環状炭化水素系単量体の重合体及びその水素添加物、特開昭63-4391

0号公報や特開昭64-1706号公報などに開示されているスチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分を水素添加した物などを挙げることができる。

【0029】

また、脂環式重合体は、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの極性基を有するものであってもよい。

極性基を有する脂環式重合体は、例えば、(1)前記脂環式重合体に極性基を有する化合物を変性反応により導入することによって、あるいは(2)極性基を含有する単量体を共重合成分として共重合することによって得られる。

極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニル基、アミノ基などが挙げられる。

【0030】

前記に列挙された脂環式重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0031】

脂環式重合体は、その分子量によって特に制限されない。脂環式重合体の分子量は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)で、通常1,000~1,000,000、好ましくは5,000~500,000、より好ましくは10,000~250,000の範囲である。脂環式重合体の重量平均分子量(M_w)がこの範囲にあるときには、耐熱性、接着性、フィルムの平滑性などがバランスされ好適である。

【0032】

脂環式重合体の分子量分布は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするGPCで測定される重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)で、通常5以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である。

上記の重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)の範囲及び測定法は、ノルボルネン系重合体に好適に適合するが、それに限定されるものではない。

い。また、上記方法で重量平均分子量や分子量分布が測定できない脂環式重合体の場合には、通常の溶融加工法により樹脂層を形成し得る程度の溶融粘度や重合度を有するものを使用することができる。

【 0 0 3 3 】

脂環式重合体のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常 5 0 ℃ 以上、好ましくは 7 0 ℃ 以上、より好ましくは 1 0 0 ℃ 以上、最も好ましくは 1 2 5 ℃ 以上である。

【 0 0 3 4 】

本発明のフィルムで使用される熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどの上記直鎖状低密度ポリオレフィン以外のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ナイロン 6、ナイロン 6 6 などのポリアミド；エチレン－エチルアクリレート共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリカーボネートなどが挙げられる。これらのうち、上記直鎖状低密度ポリオレフィン以外のポリエチレンやポリプロピレンが好適である。

【 0 0 3 5 】

本発明においては、必要に応じて、前記直鎖状低密度ポリオレフィン、脂環式重合体あるいは熱可塑性樹脂に配合剤を添加することができる。配合剤としては、樹脂工業界一般に用いられているものであれば格別な制限はなく、例えば、硬化剤、硬化促進剤、硬化助剤、フィラー、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、老化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、着色剤などが挙げられ、その配合割合は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

【 0 0 3 6 】

また、本発明においては、フィルムの強度と柔軟性を付与する観点から、前記直鎖状低密度ポリオレフィン、脂環式重合体あるいは熱可塑性樹脂に、ゴム質重合体を配合することができる。

ゴム質重合体としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプ

レンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソプレン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・イソプレン三元共重合体ゴムなどのジエン系ゴム；これらのジエン系ゴムの水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体等のエチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・その他の α -オレフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、 α -オレフィン・ジエン共重合体、イソブチレン・イソプレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などの α -オレフィン・ジエン系重合体ゴム；ウレタンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテル系ゴム、アクリルゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム；スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などの芳香族ビニル系重合体、及びこれらの水素添加物などの熱可塑性エラストマー；ウレタン系熱可塑性エラストマー；ポリアミド系熱可塑性エラストマー；1，2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー；などが挙げられる。

【0037】

ゴム質重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることでできる。ゴム質重合体の配合割合は、前記直鎖状低密度ポリオレフィン、脂環式重合体あるいは熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは70重量部以下、より好ましくは50重量部以下であり、その下限は0重量部である。

【0038】

本発明のフィルムは、脂環式重合体からなる層、前記直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層、及び熱可塑性樹脂からなる層が、少なくとも積層されていればよく、これらの層はそれぞれ1層ずつであってもよいし、複数の層であってもよい。

積層の態様として、例えば、熱可塑性樹脂からなる層、前記直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層及び脂環式重合体からなる層がこの順に積層されたもの、熱可塑性樹脂からなる層、前記直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層、脂環式重合体からなる層、前記直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層及び熱可塑性樹脂からなる

層がこの順に積層されたものなどが挙げられる。前記直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層は、脂環式重合体からなる層と熱可塑性樹脂からなる層との間に挟まれて積層されていることが、層間剥離が発生しない機械的強度の強いフィルムを得る上で好ましい。

【0039】

前記直鎖状低密度ポリオレフィン含む層は、前記直鎖状低密度ポリオレフィンを含むものであればよく、例えば、前記直鎖状低密度ポリオレフィンだけからなる層、前記直鎖状低密度ポリオレフィンと他の熱可塑性樹脂とを含有する組成物の層、前記直鎖状低密度ポリオレフィンと脂環式重合体とを含有する組成物の層、前記直鎖状低密度ポリオレフィンと脂環式重合体と他の熱可塑性樹脂とを含有する組成物の層などの態様が挙げられる。これらのうち、前記直鎖状低密度ポリオレフィンだけからなる層又は前記直鎖状低密度ポリオレフィンと脂環式重合体とを含有する組成物の層が好適に用いられる。

【0040】

本発明において、前記直鎖状低密度ポリオレフィンと脂環式重合体とを含有する組成物は、その組成比率によって特に限定されないが、くもりが無く、高い透明性を保ち、且つ層間剥離を生じないという観点から、直鎖状低密度ポリオレフィン／脂環式重合体（重量比）を、通常、10／90～99／1、好ましくは30／70～95／5、更に好ましくは40／60～90／10にすることが好ましい。

【0041】

本発明のフィルムの厚さは、フィルムの使用目的に応じて適宜選択できる。フィルムの厚さは、通常、0.5 μm ～5 mm、好ましくは1 μm ～2 mm、さらに好ましくは5 μm ～1 mmの範囲である。

本発明のフィルムにおいて、熱可塑性樹脂からなる層、前記直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層及び脂環式重合体からなる層のそれぞれの厚みは、特に限定されるものではないが、透明性を高く又はくもりを少なくする観点から、熱可塑性樹脂からなる層は、通常0.09～1000 μm 、好ましくは0.15～500 μm であり、脂環式重合体からなる層は、通常0.3～2000 μm 、好まし

くは0.65~600 μ mであり、前記直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層は、通常0.02~1000 μ m、好ましくは0.05~400 μ mである。

【0042】

本発明のフィルムは、各層を溶融成形法や溶液流延法で形成した後、張り合わせることも得ることができるし、各層を構成する重合体もしくは樹脂を溶融成形することによっても得ることができる。

溶液流延法の実例として、バーコーター、Tダイ、バー付きTダイ、ドクターナイフ、メイヤ・バー、ロール・コート、ダイ・コートなどを用いて行う方法が挙げられ、また、スプレー、ハケ、ロール、スピンコート、デッピングなどで塗布することにより行ってもよい。1回の塗布で所望の膜厚が得られない場合は、繰り返し塗布することができる。

溶融成形法の実例として、Tダイ法やインフレーション法などの溶融押出法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法などがある。これらのうち溶融押出法が好適である。

【0043】

溶融押出成形法における押出条件は、同程度のT_gを有する樹脂材料に用いられる一般的な条件と同様であり、例えば、ダイ温度を約230~約300℃に設定し押し出し、約30~150℃の温度に設定された引き取りロールで押し出されてきたフィルムを引き取り、次いで、該フィルムを適宜、徐冷若しくは急冷することができる。ダイライン等の表面の欠陥を小さくするためには、樹脂が滞留する部分が極力少なくなるような構造を有するようにする必要があり、そのためにはダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いることが好ましい。

【0044】

各層を積層するには、各層を形成するための材料を共押出成形することもできるが、寸法の安定性の観点から、各層を形成するための材料を別々に押出成形し、その後、カレンダーや圧延などの方法によって、各層を張り合わせる方が好ましい。

【0045】

【実施例】

本発明のフィルム及びその製法を、実施例を示して、具体的に説明する。

本実施例において行った評価方法は以下のとおりである。

(1) ヘーズ (くもり) は、ASTM D-1003 に準拠して測定した。

(2) 引き延ばし外観

フィルムを引き延ばした後の、フィルム外観を観察し、くもり、皺、引き裂け線などが生じないか否かを評価した。

(3) 層間剥離試験

積層フィルムを引き延ばした後の各層の剥離状態を目視観察した。

【0046】

(比較例 1)

トリシクロ [4. 3. 0. 1², 5] デカー 3, 7-ジエンと 8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] -ドデカー 3-エンとの開環重合体を水素添加して、重量平均分子量が 36, 000、Mw/Mn が 2. 1、ガラス転移温度が 136℃ の水素化開環重合体を得た。

該水素化開環重合体 30 容量部を押出成形機で押し出して該水素化開環重合体からなる層を形成し、ポリプロピレン (日本ポリオレフィン (株) 社製、SG 510、ピカット軟化点 = 135℃、密度 = 0. 9 g/cm³、メルトフローレート = 0. 65 g/10 分、融点 = 148℃ [DSC 法]) 30 容量部を押出成形機で押し出して該ポリプロピレンからなる層を形成し、該ポリプロピレン層と水素化開環重合体層をカレンダーロールにて圧延して張り合わせ、ポリプロピレン/水素化開環重合体の厚み比が 1/1 となった、総厚み約 260 μm の積層フィルムを得た。該フィルムのヘイズは 17 であった。該フィルムを引き延ばしたり、折り畳んだりして、ストレスを与えると、くもり、皺、引き裂け線などが生じた。またポリプロピレンの層と水素化開環重合体の層との間が剥離し、層同士を容易に引き剥がすことができた。

【0047】

(実施例 1)

ラメラ厚みが 130 オングストロームで、長周期が 235 オングストロームで、X 線結晶化度が 54%、密度が 0. 93 g/cm³ で、メルトフローレートが

1. 7g/10分で、ピカット軟化点が110℃で、かつ融点が121℃の直鎖状低密度ポリエチレン6容量部を押出成形機で押し出して該直鎖状低密度ポリオレフィン（ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドとトリイソブチルアルミニウムとの混合物にN,N-ジメチルアニルニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを追加して得られたメタロセン触媒を用いて重合したエチレン-ヘキセン共重合体）からなる層を形成し、前記水素化開環重合体30容量部を押出成形機で押し出して該水素化開環重合体からなる層を形成し、ポリプロピレン（SG-510）30容量部を押出成形機で押し出して該ポリプロピレンからなる層を形成し、該ポリプロピレン層と水素化開環重合体層との間に直鎖状低密度ポリオレフィン層を挟んで密着させ、カレンダーロールにて圧延して張り合わせ、ポリプロピレン/直鎖状低密度ポリオレフィン/水素化開環重合体の厚み比が10/2/10となった、総厚み約260μmの積層フィルムを得た。該フィルムは3層構造であるにもかかわらず比較例1と同様のヘイズ値、17であった。該フィルムを引き延ばしたり、折り畳んだりして、ストレスを与えたが、くもり、皺、引き裂け線などは生じなかった。またポリプロピレンの層と水素化開環重合体の層との間は、直鎖状低密度ポリオレフィン層を介して、完全に密着しており、剥離することはなかった。さらに、引き裂きあるいはカット性にも優れていた。

【0048】

（実施例2）

前記直鎖状低密度ポリオレフィン7重量部と前記水素化開環重合体3重量部とを混練し、該混練物6容量部を押出成形機で押し出して該直鎖状低密度ポリオレフィン/水素化開環重合体からなる層を形成し、該層を、実施例1の直鎖状低密度ポリオレフィンからなる層と置き換えた他は実施例1と同様にして、総厚み約260μmの積層フィルムを得た。該フィルムは、水素化開環重合体と直鎖状低密度ポリオレフィンとが混合された層が積層されているにもかかわらず、ヘイズは20であった。該フィルムを引き延ばしたり、折り畳んだりして、ストレスを与えたが、くもり、皺、引き裂け線などが生じなかった。また各層の間は、密着し、剥離することはなかった。さらに、引き裂きあるいはカット性にも優れてい

た。

【0049】

【発明の効果】

本発明のフィルムは、くもりがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂きあるいはカット性に優れ、低透湿性で、層間剥離を生じにくく、他の物との接着性が良好であるので、食品包装用、医薬品包装用、農業用、などの幅広い用途で使用する事ができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 くもりがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂きあるいはカット性に優れ、低透湿性で、他の物との接着性が良好なフィルム及びその製法を提供する。

【解決手段】 脂環式重合体からなる層と、熱可塑性樹脂からなる層との間に、メタロセン触媒によって好適に重合される、小角度X線散乱法で測定される長周期が275オングストローム以下であり、好ましくはさらにラメラ厚みが145オングストローム以下である直鎖状低密度ポリオレフィンを含む層を接着層とし挟み込んで積層されてなるフィルムを提供する。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第142555号
受付番号	59900483779
書類名	特許願
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成11年 5月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 5月24日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名	日本ゼオン株式会社